

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121258

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08G 59/17
C08G 59/42
G03F 7/004
G03F 7/027

(21)Application number : 2000-330428

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.10.2000

(72)Inventor : ICHINOSE EIJU
YAMASHINA YOZO
ISHIKAWA HIDENORI

(30)Priority

Priority number : 2000242523 Priority date : 10.08.2000 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING ENERGY RAY-CURABLE RESIN AND ENERGY RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION FOR RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an energy ray-curable resin which is used for resists, has an excellent basic performance, and has good toughness as a physical property.

SOLUTION: The method for producing the energy ray-curable resin is characterized by reacting an acid anhydride with a hydroxyl group-containing modified epoxy acrylate compound obtained by reacting an epoxy resin with an unsaturated monocarboxylic acid and a dibasic acid anhydride in a specific range. The resin composition comprises the energy ray-curable resin and an epoxy group- having compound.

AN 2002:305794 CAPLUS
 DN 136:316940
 ED Entered STN: 23 Apr 2002
 TI Method for manufacturing radiation-curable resins and their compositions
 with excellent toughness for photoresists
 IN Ichinose, Hidetoshi; Yamashina, Yozo; Ishikawa, Hidenobu
 PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-17
 ICS C08G059-42; G03F007-004; G03F007-027
 CC 74-5 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
 Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 37

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 2002121258	A	20020423	JP 2000-330428	20001030 <--
PRAI	JP 2000-242523	A	20000810		

AB The method contains preparing OH group-containing modified epoxy acrylates from
 epoxy resins (A), unsatd. monocarboxylic acids (B), and dibasic acid
 anhydrides (C) under conditions satisfying $0.9 + na < (nb + nc) < 1.1$
 $+ na$ and $1.0 < nb/nc < 5.0$ (na = mol. number of epoxy groups in A; nb =
 mol. number of carboxyl groups in B; nc = mol. number of C) and reacting the
 epoxy acrylates and acid anhydrides, preferably in the presence of
 non-halogen catalysts. Photoresists containing the resins and epoxy compds.
 show good sensitivity, resolution, curability, and alkali developability.

ST radiation curable epoxy acrylate photoresist toughness; bisphenol epoxy
 acrylate phthalate photoresist sensitivity; triphenylphosphine catalyst
 epoxy resin esterification photoresist

IT Epoxy resins, preparation
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material
 use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (acrylates, carboxy-containing; manufacture of carboxy-containing epoxy
 acrylate compns. for photoresists)

IT Phenolic resins, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (epoxy, novolak, photoresist containing; manufacture of carboxy-containing
 epoxy acrylate compns. for photoresists)

IT Photoresists
 (manufacture of carboxy-containing epoxy acrylate compns. for photoresists)

IT Epoxy resins, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (phenolic, novolak, photoresist containing; manufacture of
 carboxy-containing epoxy acrylate compns. for photoresists)

IT 412044-75-8, EE 214
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (cresol novolak epoxy resin, photoresist containing; manufacture of
 carboxy-containing epoxy acrylate compns. for photoresists)

IT 603-35-0, Triphenylphosphine, uses
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (esterification catalyst; manufacture of carboxy-containing epoxy acrylate
 compns. for photoresists)

IT 177932-18-2P, Epiclone 850 acrylate-tetrahydrophthalic anhydride copolymer
 412043-36-8P, Epiclone 850 acrylate-phthalic anhydride-tetrahydrophthalic

anhydride copolymer 412043-37-9P, Epiclon 830 acrylate-phthalic
anhydride-tetrahydrophthalic anhydride copolymer 412043-39-1P, Epiclon
850 acrylate-Epiclon HP 7200 acrylate-phthalic anhydride-
tetrahydrophthalic anhydride copolymer 412043-41-5P, Epiclon 830
acrylate-succinic anhydride-tetrahydrophthalic anhydride copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material
use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(manufacture of carboxy-containing epoxy acrylate compns. for photoresists)

IT 29570-58-9, Dipentaerythritol hexaacrylate

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(photoresist containing; manufacture of carboxy-containing epoxy acrylate
compns.
for photoresists)

DERWENT-ACC-NO: 2002-593420

DERWENT-WEEK: 200264

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Energy ray-setting type resin preparation, used e.g. as resist, by reacting epoxy resin, unsaturated monocarboxylic acid and dibasic acid anhydride in specified ratio, then reacting with acid anhydride

INVENTOR: ICHINOSE E; ISHIKAWA H ; YAMASHINA Y

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM INC[DNIN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-242523 (August 10, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 2002121258 A</u>	April 23, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002121258A	N/A	2000JP-330428	October 30, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	G03F7/004	20060101
CIPS	C08G59/17	20060101
CIPS	C08G59/42	20060101
CIPS	G03F7/027	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002121258 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An energy ray-setting type resin was prepared by reacting (a1) epoxy resin, (a2) unsaturated monocarboxylic acid and (a3) dibasic acid anhydride in a specified ratio to give a hydroxyl group-containing modified epoxy acrylate compound, then by reacting the epoxy acrylate compound with an acid anhydride.

DESCRIPTION - Preparation of an energy ray-setting resin comprises reacting (a1) epoxy resin, (a2) unsaturated monocarboxylic acid and (a3) dibasic acid anhydride in a ratio satisfying equations (1) and (2) to give a hydroxyl group-containing modified epoxy acrylate compound, then reacting the epoxy acrylate compound with an acid anhydride. $Na_2 + na_3$ more than $(0.9na_1)$ less than $1.1na_1$ (1)

$Na_2/na_3 = 1.0-5.0$ (2)

na_1 = mol. number of all epoxy groups in (a1); na_2 = mol. number of all carboxyl groups in (a2); and

na_3 = mol. number of the acid anhydride compound in (a3).

An INDEPENDENT CLAIM is also included for an energy ray-setting type resin composition for resist which contains the energy ray-setting type resin and a compound having epoxy group in a molecule.

USE - The cured film of the resin composition is useful as a protective film for a color filter layer or electronic devices, a permanent protective mask for soldering resists, an insulating layer of a circuit board and a build-up material, a coating material, structural material and a soldering resist.

ADVANTAGE - The resin and resin composition has high sensitivity to UV-rays and electron rays and can be developed with aqueous alkaline solution. The energy setting type resin has good tacking properties, developing properties, sensitivity, definition and mechanical physical properties. The resin can be prepared stably.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Preparation: The reaction of epoxy resin, the unsaturated monocarboxylic acid and dibasic acid anhydride is carried out in the presence of a non-halogen type catalyst, preferably phosphorus type catalyst.

Preferred Materials: The unsaturated carboxylic acid (a2) is (meth)acrylic acid. The epoxy resin (a1) is bisphenol A type epoxy resin having epoxy equivalent of 90-400 g/equivalent and/or bisphenol F type epoxy resin having epoxy equivalent of 90-400 g/equivalent.

Ethyl carbitol acetate (428 parts by weight (pbw)), bisphenol A type epoxy resin (1128 pbw), hydroquinone (1 pbw), acrylic acid (288 pbw), phthalic anhydride (296 pbw) and triphenylphosphine (5 pbw) were reacted at 120 degreesC for 12 hours while air was blown. At that time, the acid value of the reaction system was 0.5 KOH-mg/g and epoxy equivalent of 18,600 g/equivalent. The reaction mixture was added with ethyl carbitol acetate (687.2 pbw) and tetrahydrophthalic anhydride (552 pbw), then reacted at 100 degreesC for 5 hours to give energy ray-setting resin. The resin had acid value of 60.6 KOH-mg/g.

TITLE-TERMS: ENERGY RAY SET TYPE RESIN PREPARATION RESIST REACT EPOXY
UNSATURATED ACID ANHYDRIDE SPECIFIED RATIO

DERWENT-CLASS: A21 A82 A89 G06 L03 P84 V04 X12

CPI-CODES: A05-A01D; A05-A01E; A10-E07B; A11-C02B; A12-E07C; A12-L02B2;
G06-D06; G06-F03C; G06-F03D; L03-G02B; L03-H04E1;

EPI-CODES: V04-R01A1; V04-R03E; V04-R04A2; V04-R07L;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A;
G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F32 F30
R00470 9523; G1207 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93
F32 F30 R12487 113337; P1898*R P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34
F47; H0022 H0011; M9999 M2017; M9999 M2186; M9999 M2813; M9999
M2153*R; L9999 L2391; L9999 L2017; L9999 L2186*R; L9999 L2153*R;
L9999 L2813; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; K9814 K9803
K9790; K9869 K9847 K9790; P1901 P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76
F34 F47; P0475;

Polymer Index [1.2]

018 ; Q9999 Q9450 Q8264; Q9999 Q7330*R; Q9999 Q7863; Q9999 Q7454
Q7330; Q9999 Q7114*R; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; B9999 B4988*R B4977
B4740; K9869 K9847 K9790; K9814 K9803 K9790; B9999 B4751 B4740; ND01;
B9999 B3747*R;

Polymer Index [1.3]

018 ; G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35
R00446 1911; H0226;

Polymer Index [1.4]

018 ; G1149 G1092 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F32 F30 R01041 58; A999
A180;

Polymer Index [1.5]

018 ; G1401 G1398 G4024 D01 D24 D22 D32 D42 D50 D65 D77 D88 F39 E00 E19
R00517 919; G0760 G0022 D01 D24 D22 D32 D42 D51 D53 D59 D65 D77 D88 F39
E00 E05 R00516 129523; A999 A157*R; A999 A771;

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention about the manufacturing method of energy-line hardening resin and the energy-line hardening resin constituent for resist excellent in hardened material nature in more detail, The development by an alkaline aqueous solution is possible to energy lines, such as ultraviolet rays and an electron beam, at high sensitivity, Excel in the heat resistance of a hardening layer, hardness, ductility, and an electrical property, and The protective film of a color filter layer or an electron device, It is related with the manufacturing method of the optimal energy-line hardening resin for the use of the insulating layer of permanent protective masks, such as a solder resist for printed wiring boards, and a wiring board, build up material, etc., and the energy-line hardening resin constituent for resist.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since epoxyacrylate resin is also called unsaturation epoxy ester resin or vinyl ester resin and heat resistance, chemical resistance, adhesion, and a mechanical characteristic are excellent compared with other acrylic oligomer, It is widely used as various coating materials, a structural material, an object for the solder resists of a wiring board, etc.

[0003]Especially about the solder resist, much of minute-ization of a pattern is expected along with the increase in the amount of substrate information, and the solder resist by a photo-engraving process is used. Although there is a method of developing unexposed part ink with a solvent or dilute-alkali liquid as this technique, it is a pollution problem of cost or a solvent and dilute-alkali liquid development is in use.

[0004]What is called acid pendant type epoxyacrylate resin that made the acid anhydride react to the hydroxyl group of epoxyacrylate resin, and made the carboxyl group pendant-ize as these dilute-alkali development type solder resists is the main ingredients.

[0005]Although the constituent using the process of this resin or it and the coating method are

indicated to JP,61-243869,A, JP,63-258975,A, etc., these resin systems are using novolac type epoxy as the starting material especially by acid pendant type epoxy acrylate. Although this novolac epoxy acrylate has branching larger than that structure and is excellent in heat resistance, it has a fault weak in physical properties.

[0006]Furthermore by JP,5-339356,A, the constituent which made the subject the compound to which the hydroxyl group and acid anhydride of bisphenol type epoxy (** fluorene) acrylate were made to react is indicated. When compounding epoxy acrylate at this time, the ratio of the number of mols of the epoxy group of an epoxy resin to the number of mols of acrylic acid (meta) is the equivalent, that is, the reaction of an acid anhydride will perform half-ester-izing and esterification at a reaction with the 2nd class hydroxyl group of epoxy acrylate. Generally, the reactivity of esterification of the 2nd class hydroxyl group is scarce, and since esterification with the carboxyl group and the 2nd class hydroxyl group which are especially generated from the ring opening reaction of an acid anhydride is directly difficult, it is necessary to use a strong base catalyst etc. Since it remains in a system, these catalysts cause the fall of physical properties, such as a fault that pot life becomes very short by making especially thermoset epoxy resin contain, and an electrical property by mixing of an ionic substance, at the time of combination of a hardening agent etc.

[0007]Although the art in which sensitivity etc. improve is indicated in JP,11-21327,A with the photo-curing type resin produced by making a dibasic acid anhydride react to the compound produced by making the monocarboxylic acid and acrylic acid which have two or more acrylyl groups among one molecule react to an epoxy resin, Although high sensitivity-ization can be attained by introducing such acrylate, it has a fault weak in physical properties.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An example is taken by the various above-mentioned problems, and this invention can be manufactured also under conditions [****], such as reduction of the amount used, such as a halogen nature ionic catalyst, and use of a non halogen system catalyst. It is in providing the manufacturing method of the energy-line hardening resin which is excellent in performance fundamental to reduction of the ionic substance which remains in a coat as a constituent for resist useful, and may improve physical properties, such as toughness, substantially, and the energy-line hardening resin constituent for resist.

[0009]

[Means for Solving the Problem]This invention persons use unsaturation monocarboxylic acid, an epoxy resin, and a dibasic acid anhydride, and the number of mols of an epoxy group of an epoxy resin, Resemble comparatively the sum of the number of mols of unsaturation monocarboxylic acid, and the number of mols of carboxylic acid of a dibasic acid anhydride near the equivalent, and it is taught, And a hydroxyl group content epoxyacrylate compound of

structure where the number of mols of unsaturation monocarboxylic acid and the number of mols of carboxylic acid of a dibasic acid anhydride are obtained using a specific mole ratio, Since it can manufacture by the reaction of an epoxy group and carboxylic acid fundamentally, reduction of a strong base catalyst like a halogen system catalyst, etc., Change for a non halogen system catalyst is possible, and it finds out that a resin composition for resist containing an energy-line hardening resin compound of structure acquired by making this acrylate compound and acid anhydride react fills a military requirement, and came to complete this invention.

[0010]In a reaction of epoxy acrylate, in more detail by making unsaturation monocarboxylic acid (a2) and a dibasic acid anhydride (a3) react to an epoxy resin (a1), Unsaturation monocarboxylic acid (a2) reacts to an epoxy group of an epoxy resin (a1), and a hydroxyl group generates it by ring opening reaction of an epoxy group at this time. A hydroxyl group contained from the first in an epoxy resin (a1), or both hydroxyl groups generated by the reaction of an epoxy resin (a1) and unsaturated carboxylic acid (a2) -- being certain -- it is, and it can creep, that hydroxyl group and dibasic acid anhydride (a3) react according to ring breakage esterification, and a carboxyl group is generated from a dibasic acid anhydride (a3). A carboxyl group generated at that time reacts to an epoxy group of an epoxy resin which remains in a system further, and performs molecule growth.

[0011]In such a series of reactions, each mole-ratio n_{a1} of an epoxy group of an epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a dibasic acid anhydride (a3), By performing n_{a2} and n_{a3} by a specific mole ratio called $0.9n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1n_{a1}$ and $1.0 < n_{a2}/n_{a3} < 5.0$, It finds out that it is possible to manufacture resin with which it can be satisfied of physical properties required of resist with sufficient accuracy, and came to complete this invention. Therefore, in order for a dibasic acid anhydride (a3) to play a role of a chain extension agent of epoxy acrylate and to perform this chain elongation reaction in a manufacturing method in this invention, it is possible to use a comparatively low-molecular epoxy resin as a starting material.

[0012]Although a dehydrochlorination reaction of various phenolic compounds and epichlorohydrin performs manufacture of a common epoxy resin, in manufacture of an epoxy resin of polymers, it is difficult to manufacture an epoxy resin of a high grade by a ring closure and a washing process of such epichlorohydrin reaction time. Therefore, since hydrolytic chlorine, a hydroxyl group ingredient which was not able to carry out a ring closure, etc. will be contained in resin and an ionic substance will be contained in a resist hardening layer, a problem arises in physical properties. A direction of a low-molecular epoxy resin is a high grade, and an epoxy resin starting material used by such reason for resist has it. [preferred] However, epoxy acrylate compounded from a low molecule epoxy resin produces a tuck (adhesiveness) after solvent desiccation, and use is difficult. As for tuck nature after solvent

desiccation, it is preferred to be a ball up of a negative film used at the time of exposure of ultraviolet rays etc. and that become dirty, or affect workability, are important performance, and it is fundamentally tuck-free.

[0013]In this invention, it becomes possible to conquer this problem by going via a chain elongation reaction by a dibasic acid anhydride (a3) also by use of such a low molecule epoxy resin. In order that structure of a molecule might grow up to be a linear as compared with epoxy acrylate which used epoxy common novolac type as a starting material, physical properties after hardening are also good, and it finds out that a big effect is shown especially in respect of toughness, and came to complete this invention.

[0014]Since this chain elongation reaction is performed by reaction of ring breakage esterification of a dibasic acid anhydride (a3), a generated carboxyl group, and an epoxy group, it can be manufactured under conditions [****]. Without control of a side reaction, a field of reproducibility, and a catalyst of still stronger activity using it, since it can manufacture, this has a merit further.

[0015]Namely, a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A) which use this invention, it made [1] epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a dibasic acid anhydride (a3) react at a rate with which a following formula (1) and all of (2) make it satisfied, and was obtained, A manufacturing method of energy-line hardening resin making an acid anhydride (B) react is provided, and it is $0.9n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1n_{a1}$ (1).

$$1.0 < n_{a2}/n_{a3} < 5.0 \quad (2)$$

however, the inside of a formula and n_{a1} -- the number of mols of all the inner (a1) epoxy groups. this invention, moreover n_{a2} expresses the number of mols of all the inner (a2) carboxyl groups and n_{a3} expresses the number of mols of an inner (a3) acid anhydride compound, What contains compound (II) characterized by comprising the following, and provides an energy-line hardening resin constituent for resist characterized by things.

[2] It is what provides a manufacturing method of energy-line hardening resin given in [1] which performs a reaction of an epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a dibasic acid anhydride (a3) under existence of a non halogen system catalyst, This invention provides a manufacturing method of energy-line hardening resin [1] or given in [2] which is a phosphorous catalyst, and [3] non-halogen system catalyst this invention, [4] [1] whose unsaturated carboxylic acid (a2) is acrylic acid and/or methacrylic acid, [2] Or provide a manufacturing method of energy-line hardening resin given in [3], and this invention, [5] An epoxy resin (a1), A 90-400g/Eq weight per epoxy equivalent. [1] which is bisphenol F type epoxy resin which is a bisphenol A type epoxy resin and/or the 90-400g (g/eq)/Eq weight per epoxy equivalent which are (g/eq) It is what provides a manufacturing method of energy-line hardening resin of - [4] given in any 1 paragraph, Energy-line hardening resin (I) from which

this invention was obtained by a manufacturing method of [6] and [1] - [5] given in any 1 paragraph.

It is an epoxy group in a molecule.

[0016]

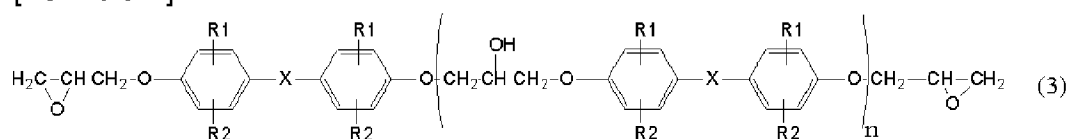
[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below.

[0017] As an epoxy resin (a1) used by this invention, if it has two or more epoxy groups in intramolecular, it is usable. As an example of representation of this epoxy resin, bisphenol A, the bisphenol F. Bisphenol type epoxy resin, such as the bisphenol S; The bisphenol novolac type of these, Various novolac type epoxy resin, such as a cresol novolac type, a phenol novolac type, and xylenol novolac; The epoxy resin of dicyclopentadiene denaturation, The epoxy resin of the naphthalene skeleton produced by epoxidating the naphthol and binaphthol which have a naphthalene skeleton, these naphthols, and these novolac objects; Glycidyl ester type resin of polyvalent carboxylic acid, Line aliphatic series epoxy resin; The copolymer of glycidyl group content unsaturated monomers, such as cycloaliphatic epoxy resin, triglycidyl isocyanurate, its derivative; poly glycidyl (meta) acrylate, and glycidyl (meta) acrylate, and other unsaturated monomers, etc. can be mentioned, By the military requirement for which it asks, these epoxy resins may be used alone, and two or more kinds may be mixed and used.

[0018] The epoxy resin which has two epoxy groups as a more desirable epoxy resin in this invention is preferred in respect of molecular weight control or physical properties. As an epoxy resin which has these two epoxy groups, the bisphenol type epoxy resin shown with a following general formula can use it conveniently.

General formula (3)

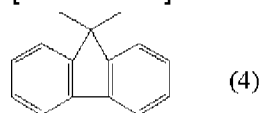
[Formula 1]



(As for R2, a single bond a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-5, and X among [R1] a formula.) or -CO-, -SO₂-, and -C(CF₃)₂-, -Si(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, or the following structural formula (4) is shown, and n is an integer of 0-10.

Structural formula (4)

[Formula 2]



[0019] Still more preferably, it is a bisphenol A type epoxy resin and bisphenol F type epoxy

resin, and that whose weight per epoxy equivalent of these epoxy resins is the range of 90-400g (g/eq)/Eq especially is more nearly especially preferred in respect of the reproducibility at the time of composition, development nature, and hardened material nature.

[0020]As unsaturation monocarboxylic acid (a2) used by this invention, acrylic acid and/or methacrylic acid are preferred, or these dimer acid and trimer acid can be used. A compound furthermore obtained by the reaction of an ethylene nature unsaturated double bond, a hydroxyl group, a compound it has, and an acid anhydride can be used. Unsaturation monocarboxylic acid (a2) can be used by one sort or more than it.

[0021]As an ethylene nature unsaturated double bond used as a raw material of this unsaturation monocarboxylic acid (a2), a hydroxyl group, and a compound which it has, For example, hydroxyethyl (meta) acrylate, HIDOROKI propyl (meta) acrylate, Hydroxybutyl (meta) acrylate, hydroxycyclohexyl (meta) acrylate, The hydroxyalkyl (meta) acrylate of **; Trimethylolpropanemono- (meta) acrylate, Trimethylolpropane diacrylate, pentaerythritol mono- (meta) acrylate, Pentaerythritol di(metha)acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol di(metha)acrylate, dipenta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, A compound which has a hydroxyl group in a molecule with a compound produced by esterifying with polyol of **, and acrylic acid (meta); Epoxy (meta) acrylate produced by making an epoxy compound and acrylic acid (meta) which have an epoxy group react to intramolecular, A thing which made annular lactone, such as epsilon caprolactone, react to a compound which has the above-mentioned hydroxyl group and an acrylate group (meta), A compound etc. which are produced by making cyclic ether compounds, such as ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, and a tetrahydrofuran, react to a compound which has the above-mentioned hydroxyl group and an acrylate group (meta) can be mentioned.

[0022]As an acid anhydride used as a raw material of the above-mentioned unsaturation monocarboxylic acid (a2), For example, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a succinic anhydride, a dodecenyl succinic anhydride, Anhydrous tetrahydrophthalic acid, 4-methyl-tetrahydro phthalic anhydride, 4-methyl-hexahydro phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, trimellitic anhydride, anhydrous methyl NAJIKKU acid, itaconic acid anhydride, pyromellitic dianhydride, a benzophenone tetracarboxylic anhydride, etc. can be mentioned.

[0023]As a dibasic acid anhydride (a3) used by this invention, For example, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a succinic anhydride, a dodecenyl succinic anhydride, anhydrous tetrahydrophthalic acid, 4-methyl-tetrahydro phthalic anhydride, 4-methyl-hexahydro phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, etc. can be mentioned.

[0024]Manufacture of a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A) used by this invention may make an epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a

dibasic acid anhydride (a3) react simultaneously, or may be performed to serial.

[0025]While an acid anhydride group of a dibasic acid anhydride (a3) carries out ring breakage to a hydroxyl group which an epoxy resin (a1) and unsaturation monocarboxylic acid (a2) are made to react, and is generated, an ester bond is carried out, and a carboxyl group generates. This carboxyl group carries out molecule growth, generating a hydroxyl group in response to an epoxy group which remains.

[0026]As for a reaction, it is indispensable that an epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a dibasic acid anhydride (a3) satisfy a following formula (1) and all of (2).

$$0.9n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1n_{a1} \quad (1)$$

$$1.0 < n_{a2}/n_{a3} < 5.0 \quad (2)$$

(However, the number of mols of all the carboxyl groups of inside (a2) where the number of mols of all the epoxy groups of inside (a1) where n_{a1} was used for a reaction, and n_{a2} were used for a reaction, and n_{a3} express among a formula the number of mols of an acid anhydride compound of inside (a3) used for a reaction.)

[0027]The sum of the number of mols of all the carboxyl groups in unsaturation monocarboxylic acid (a2) and the number of mols of an acid anhydride compound in a dibasic acid anhydride (a3) is 0.9 to 1.1 times that of the number of mols of all the POKISHI groups in an epoxy resin (a1).

[0028]The sum of the number of mols of all the carboxyl groups in unsaturation monocarboxylic acid (a2) and the number of mols of an acid anhydride compound in a dibasic acid anhydride (a3), When the number of mols of all the epoxy groups in an epoxy resin (a1) is smaller than 0.9 time, an epoxy group remains and after ending reaction has an adverse effect on stability etc. When larger than 1.1 times, acid remains and it has an adverse effect on a bad smell, stability, etc.

[0029]In the above and a formula (2), it is within the limits of 1-5 comparatively (n_{a2}/n_{a3}) as the number of mols of all the carboxyl groups in unsaturation monocarboxylic acid (a2), and the number of mols of a dibasic acid anhydride (a3).

[0030]When a rate of (n_{a2}/n_{a3}) is smaller than 1, acrylate functional group concentration of epoxy acrylate becomes small, and produces a problem in respect of sensitivity, resolution, or film properties. When a rate of (n_{a2}/n_{a3}) is larger than 5, molecule growth is not fully performed but produces a problem to tuck nature after temporary dryness of a solvent. As for a rate of (n_{a2}/n_{a3}), it is preferred that it is $2.0 < n_{a2}/n_{a3} < 4.0$ especially.

[0031]As for reaction temperature, it is preferred to be able to carry out in 70 ** - 170 **, and to carry out within the limits of 80 ** - 160 ** especially especially in respect of reduction of a side

reaction, control of molecular weight distribution, and reaction time.

[0032]At the time of manufacture, physical properties may use a catalyst and stabilizer in the disadvantage range as for which ***** is not. As a catalyst, a non halogen system catalyst or a small amount of halogen system catalysts in the range of 10-3000 ppm can be used.

[0033]As a catalyst, a non halogen system catalyst is preferred and For example, triethylamine, Tertiary amine, such as tris dimethylamino methyl phenol and benzyldimethylamine; Trimethyl benzylammonium hydroxide, Quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide; 2-methylimidazole, imidazole-derivatives [, such as 2-ethyl-4-methylimidazole,]; -- nitrogen compound [, such as diaza screw cyclo undecene]; -- triphenyl phosphine. Phosphines, such as tris(methylphenyl) phosphoretted hydrogen and tris-(2,6-dimethoxyphenyl) phosphoretted hydrogen; Ethyltriphenylphosphonium hydroxide, Phosphonium salt, such as tetra-n-butyl phosphonium hydroxide; various catalysts of metal salt, such as naphthenic acid chromium, etc. can be used. Among these, phosphorous catalysts, such as phosphines and phosphonium salt, are preferred, and especially phosphines are especially preferred. As the amount used, 10-10000 ppm is a fitness quantity to a charge.

[0034]As a halogen system catalyst, for example Inorganic-catalyst; diethylamine hydrochloride; trimethyl benzylammonium chloride, such as sodium hydroxide and lithium hydroxide, Phosphonium salt, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethyl ammoniumchloride, a tetra-n-butyl phosphonium star's picture, and an ethyltriphenylphosphonium star's picture, is mentioned.

[0035]As polymerization inhibitor, hydroquinone, methylhydroquinone, trimethyl hydroquinone, tertiarybutyl hydroquinone, 2-6-di-tertiary-butyl 4-methoxyphenol, copper salt, phenothiazin, etc. can be used, for example.

[0036]As an antioxidant, phosphorous acid, phosphorous acid ester species, and phosphorous acid diester can be used, for example.

[0037]A molecular weight of a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A), In order to make good tuck nature and a mechanical physical property after solvent desiccation and to make development nature fitness, it is [within the limits of 1000-20000] preferred that it is within the limits of 2000-40000 in weight average molecular weight of polystyrene conversion at a number average molecular weight of polystyrene conversion.

[0038]In this way, energy-line hardening resin which a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A) and an acid anhydride (B) which were obtained are made to react, and is made into the purpose can be manufactured.

[0039]As this acid anhydride (B), for example A maleic anhydride, phthalic anhydride, A succinic anhydride, a dodecenyl succinic anhydride, anhydrous tetrahydrophthalic acid, 4-methyl-tetrahydro phthalic anhydride, 4-methyl-hexahydro phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, trimellitic anhydride, anhydrous methyl NAJIKKU acid, itaconic acid

anhydride, pyromellitic dianhydride, a benzophenone tetracarboxylic anhydride, etc. can be mentioned.

[0040] Manufacture of energy-line hardening resin to 1 mol of hydroxyl groups in a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A), for example 0.15 mol or more, Preferably, a 0.3-0.95-mol acid anhydride (B) can be manufactured, when 130 ** reacts and carries out pendant esterification at 50-110 ** preferably from ordinary temperature. Here a hydroxyl group in a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A), It becomes the sum of the number of mols of unsaturation monocarboxylic acid (a2) reacted to a hydroxyl group contained in an epoxy resin (a1) (in detail). A value which subtracted the number of mols of a dibasic acid anhydride (a3) from the sum of the number of mols of unsaturation monocarboxylic acid (a2) reacted to a hydroxyl group contained in an epoxy resin (a1) is the number of hydroxyl group mols which remains at the time of half-ester-izing, In order that a carboxylic acid group furthermore generated by half ester-ization of a dibasic acid anhydride (a3) may react to an epoxy group which remains and may generate a hydroxyl group, the number of mols of a dibasic acid anhydride (a3) is the quantity further generated as a hydroxyl group. . At this time, it is preferred as acid value to become the range of 30 - 120 KOHmg/g, and it is preferred to become 40 - 100 KOHmg/g especially especially in respect of development nature or hardened material nature.

[0041] A reaction terminal point of a hydroxyl group in a hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A) and an acid anhydride (B) can be checked because an acid anhydride peak of infrared spectroscopy spectrum 1770cm^{-1} and 1850cm^{-1} disappears.

[0042] A molecular weight of energy-line hardening resin (I) obtained by this manufacturing method, In order to make good tuck nature and a mechanical physical property after solvent desiccation and to make development nature fitness, it is [within the limits of 1500-20000] preferred that it is within the limits of 2500-40000 in weight average molecular weight of polystyrene conversion at a number average molecular weight of polystyrene conversion.

[0043]. It can react to a carboxyl group in energy-line hardening resin (I) after pattern creation by after ultraviolet rays exposure and development. An energy-line hardening resin constituent a mechanical physical property, whose heat-resistant physical properties, etc. improved further can be obtained by making compound (II) which has an epoxy group in a molecule exist in a constituent.

[0044] Compound (II) which has an epoxy group in a molecule, Although not restricted in particular, in one molecule, an epoxy compound which has two or more epoxy groups has it, and as the typical example, [preferred] A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Cresol novolak type epoxy resin, glycidyl ester typed epoxy resin of polyvalent carboxylic acid, Cycloaliphatic epoxy resin, triglycidyl isocyanurate resin, a dicyclopentadiene conversion

epoxy resin, An epoxy resin of a naphthalene skeleton, an epoxy resin derived from a xylenol, a phenol aralkyl epoxy resin, a naphthalene aralkyl epoxy resin, other ZAIROKKU type epoxy resins, etc. can be mentioned.

[0045]Epoxy compound (II) which has an epoxy group in a molecule is used as two or more sorts of mixtures, even when it is independent. Although there is no restriction in particular in the use range, five to 300 weight section is preferred to solid content 100 weight section of an energy-line hardening resin constituent, and especially ten to 100 weight section is especially preferred.

[0046]An epoxy hardening accelerator can be added in the range which does not spoil an effect of this invention for promotion of a reaction.

[0047]As an epoxy hardening accelerator, various kinds of epoxy hardening accelerators, such as amine compounds, imidazole compounds, dialkylurea, carboxylic acid, phenols, and methylol group content compounds, can be mentioned, for example. These hardening accelerators can also make the various physical properties of a resist tunic improve by carrying out afterbaking of the coat through promotion of a polymerization of an energy-line hardening component, a reaction with a carboxyl group in an epoxy compound and an energy-line hardening resin constituent, and a reaction of epoxy compounds.

[0048]When hardening by UV irradiation, a photopolymerization initiator and a photosensitizer can be used for an energy-line hardening resin constituent of this invention.

[0049]Various kinds of photopolymerization initiators can be used as a photopolymerization initiator. For example, 4-dimethylaminobenzoic acid, 4-dimethylamino benzoic ester, An alkoxy acetophenone, benzophenone, and a benzophenone derivative, Benzoylbenzoic acid alkyl, bis (4-dialkyl aminophenyl)ketone, Benzyl and a benzyl derivative, benzoin, and a benzoin derivative, Benzoin alkyl ether, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2,4,6-trimethyl benzoyl JIFENOIRU phosphine oxide, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1,2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)- The butanone- 1, an acetophenone, A 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone, a 2,2-diethoxy- 2-phenylacetophenone, The acetophenones like an 1,1-dichloroacetophenone, 2-methylantraquinone, 2-ethylantraquinone, 2-tertiarybutyl anthraquinone, 1-chloroanthraquinone, The anthraquinone like 2-aluminum anthraquinone, a 2,4-dimethyl thioxan ton, The ketals like the thioxan tons like 2,4-diethylthio xanthone, 2-chloro thioxan ton, and a 2,4-diisopropyl thioxan ton, acetophenone dimethyl ketal, and benzyl dimethyl ketal or xanthenes are mentioned.

[0050]The amount of photopolymerization initiator used is 0.2 to 30 weight section to solid content 100 weight section of an energy-line hardening resin constituent, and is usually the range of two to 20 weight section preferably. this photopolymerization initiator is independent -- it is -- it can also use combining two or more sorts.

[0051]In addition to this in an energy-line hardening type fat constituent for resist in this invention, a photopolymerization nature compound can also be used together for the purpose, such as refining of the physical properties of a hardening layer, improvement of hardenability, and refining of paint fitness. Although a photopolymerization nature compound used does not have restriction in particular and various kinds of photopolymerization nature vinyl monomers and oligomer can be used, As a typical example, beta-hydroxyethyl (meta) acrylate, beta-hydroxypropyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, beta-hydroxyethyl (meta) acryloyl phosphate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, ethylene glycol di(metha)acrylate, Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, triethylene glycol di(metha)acrylate, Poly ethylene glycol di(metha)acrylate, propyleneglycol di(meth) acrylate, Dipropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, Poly propyleneglycol di(meth) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta-) acrylate and dipentaerythritol hexa (meta-) acrylate -- or, Tris (2-(meta) acryloyloxyethyl) isocyanurate, Mono- of polybasic acid and hydroxyalkyl (meta) acrylate, Like di-, tri-, a polyester (meta) acrylate compound beyond it or bisphenol type epoxy (meta) acrylate, novolac type epoxy (meta) acrylate, or urethane acrylate, The monomers and oligomer which have an ethylene nature unsaturated double bond are mentioned.

[0052]In this invention, an organic solvent can be used for improvement in stirring efficiency when compounding resin, reduction of viscosity, and improvement of handling nature or application fitness.

[0053]As an organic solvent, for example Ketone; toluene, such as methyl ethyl ketone and cyclohexanone, Aromatic hydrocarbon, such as xylene; Cellosolve; carbitols, such as cellosolve and butyl cellosolve, Carbitols, such as butylcarbitol; Ethyl acetate, butyl acetate, A cellosolve acetate, butyl-cellosolve acetate, carbitol acetate, ethylcarbitol acetate, butylcarbitol acetate, an ethers solvent derived from propylene glycol in addition to this, and acetate ester are mentioned.

[0054]Above photopolymerization nature compounds and/or organic solvents are independent, or are used as two or more sorts of mixtures. A range with the preferred amount used has five to 300 preferred weight section to solid content 100 weight section of energy-line hardening type flame retardant resin, and is ten to 200 weight section more preferably.

[0055]In an energy-line hardening resin constituent for resist of this invention. If needed Various kinds of bulking agents, such as barium sulfate, silicon oxide, talc, clay, and calcium carbonate, Various kinds of paints for coloring, such as copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, titanium oxide, and carbon black, a defoaming agent, an adhesion grant agent, a leveling agent, a slipping agent, etc. may be added.

[0056]The energy-line hardening resin constituent for resist of this invention can make a tunic form by applying to a various substrate. As a substrate, there are a printed-circuit board etc. and on this this constituent, for example Screen printing, The roll coater method or the curtain coating-machine method, a spray coater, The target tunic can be made to form by applying to the whole surface by spin coater ** etc., irradiating with an energy line, and melting an unexposed portion away in dilute-alkali solution after hardening a necessary part, and also adding postcure by heat. When it contains a solvent etc., solvent desiccation may be performed before an exposure of an energy line.

[0057]An energy line as used in the field of this invention names generically ionizing radiation, light, etc. like an electron beam, alpha rays, a gamma ray, X-rays, a neutron beam, or ultraviolet rays.

[0058]As a source of irradiation light of an energy line, when using ultraviolet rays, a low-pressure mercury lamp, a medium pressure mercury lamp, a high-pressure mercury lamp, a xenon lamp, or a metal halide lamp can use laser beams etc. as an energy line for hardening suitably, for example.

[0059]

[Example]Next, although an example and an application explain this invention much more concretely, unless a notice has a part and % especially in below, it shall be a weight reference altogether.

[0060]428 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with example 1 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 1128 copies of bisphenol A type epoxy resins (weight per epoxy equivalent 188 g/eq; Epiclone 850 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved, The esterification reaction was performed at 120 ** for 12 hours, having added 288 copies of acrylic acid, 296 copies of phthalic anhydride, and five copies of triphenyl phosphine, and blowing air, after adding one copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.5 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 18600 g/eq. Then, 687.2 copies of ethylcarbitol acetate and 552 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 ** for 5 hours, and energy-line hardening resin (X-1) was obtained. The acid value at this time is 60.6 KOH-mg/g (solid content value 90.5 KOH-mg/g).

[0061]402.5 copies of ethylcarbitol acetate is put into the same experimental device as example 2 Example 1, Bisphenol F(weight per epoxy equivalent 171 g/eq; Epiclone 830 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 1026 copy is dissolved, The esterification reaction was performed at 120 ** for 12 hours, having added 288 copies of acrylic acid, 296 copies of phthalic anhydride, and five copies of triphenyl phosphine, and blowing air, after adding one copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.7 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 17200 g/eq. Then, 646.2 copies of

ethylcarbitol acetate and 519.2 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (X-2) was obtained. The acid value at this time was 60.4 KOH-mg/g (solid content value 90.2 KOH-mg/g).

[0062] 410 copies of ethylcarbitol acetate is put into the same experimental device as example 3 Example 1, A bisphenol A type epoxy resin. (Weight per epoxy equivalent 188 g/eq; Epilcon 850 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 564 copies and 564 copies of a JISHIKUROPENDA diene modified epoxy resin (weight per epoxy equivalent 264 g/eq; Epilcon HP7200 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved, The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added 288 copies of acrylic acid, 296 copies of phthalic anhydride, and five copies of triphenyl phosphine, and blowing air, after adding one copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.2 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 15200 g/eq. Then, 757.8 copies of ethylcarbitol acetate and 528.9 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (X-3) was obtained. The acid value at this time was 58.5 KOH-mg/g (solid content value 90.0 KOH-mg/g).

[0063] 420 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with example 4 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 1128 copies of bisphenol A type epoxy resins (188g of weight per epoxy equivalents / eq; Epilcon 850 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved, The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added 324 copies of acrylic acid, 228 copies of tetrahydro phthalic anhydride, and five copies of triphenyl phosphine, and blowing air, after adding one copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.5 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 15600 g/eq. Then, 655 copies of ethylcarbitol acetate and 502.7 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (X-4) was obtained. The acid value at this time was 57.2 KOH-mg/g (solid content value 85.2 KOH-mg/g).

[0064] 507 copies of ethylcarbitol acetate is put into the same experimental device as example 5 Example 1, Bisphenol F (weight per epoxy equivalent 171 g/eq; Epilcon 830 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 1368 copy is dissolved, The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added 360 copies of acrylic acid, 300 copies of succinic anhydrides, and five copies of triphenyl phosphine, and blowing air, after adding 1.3 copies of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.7 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 19500 g/eq. Then, 887 copies of ethylcarbitol acetate and 561 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (X-5) was obtained. The acid value at this time was 52 KOH-mg/g (solid content value 80.0 KOH-mg/g).

[0065] 428 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with comparative

example 1 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 376 copies of bisphenol A type epoxy resins (188g of weight per epoxy equivalents / eq; Epiclone 850 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved, The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added two copies of 144 copies of acrylic acid triphenyl phosphine, and blowing air, after adding 0.5 copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.5 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 38600 g/eq. Then, 229.2 copies of ethylcarbitol acetate and 167.7 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (RX-1) was obtained. The acid value at this time was 67.2 KOH-mg/g (solid content value 89.5 KOH-mg/g).

[0066]356 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with comparative example 2 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 1280 copies of bisphenol A type epoxy resins (weight per epoxy equivalent 640 g/eq; Epiclone 2055 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved, The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added five copies of 144 copies of acrylic acid triphenyl phosphine, and blowing air, after adding 1.3 copies of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.5 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 51100 g/eq. Then, 423.2 copies of ethylcarbitol acetate and 394.1 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (RX-2) was obtained. The acid value at this time was 56.3 KOH-mg/g (solid content value 80.5 KOH-mg/g).

[0067]356 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with comparative example 3 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 1280 copies of bisphenol A type epoxy resins (weight per epoxy equivalent 640 g/eq; Epiclone 2055 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved, Having added 288 copies of acrylic acid, and five copies of triphenyl phosphine, and blowing air, after adding one copy of hydroquinone as polymerization inhibitor, although reacted by carrying out temperature up to 120 °C, it gelled in about 6 hours.

[0068]71.5 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with comparative example 4 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 214 copies of cresol novolak type epoxy resin (weight per epoxy equivalent 214 g/eq; Epiclone N-665 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) is dissolved, The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added two copies of 72 copies of acrylic acid triphenyl phosphine, and blowing air, after adding 0.5 copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.5 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 12200 g/eq. Then, 127.5 copies of ethylcarbitol acetate and 83.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 100 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (RX-4) was obtained. The acid value at this time was 54.3 KOH-mg/g (solid content value 83.6 KOH-mg/g).

[0069]188 copies of bisphenol A type epoxy resins (weight per epoxy equivalent 188 g/eq;

Epiclone 850 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) are dissolved in the flask provided with comparative example 5 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, The esterification reaction was performed at 120 °C for 10 hours, having added 72 copies of acrylic acid, and 0.45 copy of triethylbenzyl ammonium chloride, and blowing air, after adding 0.1 copy of 2,6-diisobutyl phenol as polymerization inhibitor. At this time, the acid value of the system was 0.5 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 23200 g/eq. Then, 203.8 copies of ethylcarbitol acetate, 38 copies of tetrahydro phthalic anhydride, 80.5 copies of benzophenone tetracarboxylic dianhydride, and one copy of bromination tetraethyl AMMU nium were added, it reacted at 115 °C for 5 hours, and energy-line hardening resin (RX-5) was obtained. The acid value at this time was 55.9 KOH-mg/g (solid content value 86 KOH-mg/g).

[0070]460.7 copies of ethylcarbitol acetate is put into the flask provided with comparative example 6 thermometer, the stirrer, and the reflux condenser, 430 copies of cresol novolak type epoxy resin (weight per epoxy equivalent 214 g/eq; Epiclone N-665 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) is dissolved, 115.2 copies of acrylic acid after adding 0.5 copy of hydroquinone as polymerization inhibitor, and pentaerythritol -- doria -- 159.2 copies of KURIRETO and succinic anhydride additions, [prepare and] The esterification reaction was performed at 120 °C for 12 hours, having added three copies of triphenyl phosphine and blowing air. At this time, the acid value of the system was 8.3 KOH-mg/g, and the weight per epoxy equivalent was 9800 g/eq. Subsequently, after that, 60 copies of succinic anhydrides and 91.2 copies of tetrahydro phthalic anhydride were added, it reacted at 80 °C for 4 hours, and energy-line hardening resin (RX-6) was obtained. The acid value at this time was 52 KOH-mg/g (solid content value 80 KOH-mg/g).

[0071]The characteristics value of the resin obtained by the example and the comparative example is shown in the 1st table and the 2nd table.

[0072]

[Table 1]

第 1 表		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
サンプル名		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
(a1)	BPA1	6		3	6	
	BPF1		6			8
	DCPD			3		
(a2)	AA	4	4	4	4.5	5
(a3)	PAN	2	2	2		
	THPA				1.5	
	SAN					3
(B)	THPA	3.632	3.416	3.479	3.307	3.692
仕 込 み モル比	$(n_{a2} + n_{a3}) / n_{a1}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	n_{a2} / n_{a3}	2.0	2.0	2.0	3.0	1.67
酸価	KOHmg/g	90.5	90.2	90.0	85.2	80.0
分子量	数平均	2300	2150	2700	1700	3700
	重量平均	7500	7300	8200	4300	13500

[0073]

[Table 2]

第 2 表		比較例 1	比較例 2	比較例 3
サンプル名		RX-1	RX-2	RX-3
(a1)	BPA1	2		
	BPA2		2	2
(a2)	AA	2	2	4
(B)	THPA	1.103	2.593	
仕 込 み モル比	$(n_{a2} + n_{a3}) / n_{a1}$	1.0	1.0	2.0
	n_{a2} / n_{a3}	∞	∞	∞
酸価	KOHmg/g	90.5	90.2	—
分子量	数平均	710	1950	—
	重量平均	1400	4600	—

[0074]

[Table 3]

第3表		比較例 4	比較例 5	比較例 6
サンプル名		RX-4	RX-5	RX-6
(a1)	BPA1		1	
	ECN	1		2
(a2)	AA	1	1	1.6
	PETA-SA			0.6
(a3)	THPA		0.25	
	BPDA _n		0.25	
(B)	THPA	0.55		0.6
	SAN			0.6
仕 込 み モル比	$(n_{a2} + n_{a3})/n_{a1}$	1.0	1.49	1.0
	n_{a2}/n_{a3}	∞	2	∞
酸価	KOHmg/g	83.6	86.0	80.0
分子量	数平均	1600	3700	1750
	重量平均	3100	26000	4600

[0075]

Footnote of the 1st table to the 3rd table (a1) : epoxy resin. The numerical value in front is the number of preparation mols of an epoxy group.

(a2) : unsaturated carboxylic acid. The numerical value in front is the number of preparation mols of carboxylic acid.

(a3) : dibasic acid anhydride. The numerical value in front is the number of preparation mols of an acid anhydride.

(B) : acid anhydride. The numerical value in front is the number of mols of an acid anhydride.

BPA1 : Bisphenol A type epoxy resin.

A 188g (g/eq.)/Eq weight per epoxy equivalent

BPA2 : Bisphenol A type epoxy resin.

A 640g (g/eq.)/Eq weight per epoxy equivalent

ECN : cresol novolak type epoxy resin.

214g of weight per epoxy equivalent/Eq(g/eq.) BPF1 : Bisphenol F type epoxy resin.

A 171g (g/eq.)/Eq weight per epoxy equivalent

DCPD : JISHIKUROPENDA diene modified epoxy resin.

A 264g (g/eq.)/Eq weight per epoxy equivalent

AA :acrylic acid PAN : Phthalic anhydride TPHA : Tetrahydro phthalic anhydride SAN : Succinic anhydride PETA-SA : pentaerythritol -- doria -- KURIRETO and succinic anhydride reactant BPDAn : Benzophenone tetracarboxylic dianhydride.

$(n_{a2}+n_{a3})/n_{a1}$: The expression of relations derived from the formula (1). A $(n_{a2}+n_{a3})/n_{a1}$ -related value. It is a generic claim that it is 0.9-1.1.

n_{a2}/n_{a3} : The expression of relations derived from the formula (2). An n_{a2}/n_{a3} -related value. It is a generic claim that it is 1.0-5.0.

Acid value :KOHmg/g molecular weight : It is **** by the molecular-weight-distribution measurement by polystyrene conversion at GPC (product MILLENNIUMmade by WATERS32-J SYSTEM THF solvent 40 **). The amount of division-into-equal-parts children and weight average molecular weight are computed.

[0076]The resist ink composition like the following was prepared using the resin obtained from the preparation examples 6-10 and the comparative example 4, five Examples 1-5, and the comparative examples 1-6 of the activity energy-line hardening setup-of-tooling product for resist.

each sample solid content (resin sample of Examples 1-5 and comparative examples 1-6) IRGACURE 907 (the Ciba-Geigy make.) 45 copies 10 copies of cresol-novolak-type-epoxy-resin (EE214) dipentaerythritol hexaacrylate Four copies Photopolymerization initiator Six copies Barium sulfate 34.5 copies Phthalocyanine Green 0.5 copy[0077]About the sample (resin) obtained from the <valuation method> examples 1-5 and a comparative example, paint and evaluation were performed for the prepared resist ink composition by the following methods.

[0078](1) Performing printing which stated coating method each resist ink composition to the glass epoxy board on the screen of 100 meshes, the thickness of the coat which carried out artificial drying was about 40 micrometers. An evaluation result is as in the 3rd table. Only sample creation of the mechanical physical property created the substrate on tin.

[0079](2) 180 ** of set-to-touch nature estimated the tuck nature at the time of finger touch for the coat immediately after 30-minute desiccation.

O x with :-tuck-less **:tuck some : those with tuck nature [0080](3) It dried by 280 ** of set-to-touch nature for 30 minutes, and, subsequently irradiated with ultraviolet rays on condition of ****, and the following standard estimated the tuck by which it is generated when exfoliating the step tablet for sensitivity evaluation (Kodak step tablet No.2).

O : there is no feeling of a tuck and a step tablet can be exfoliated easily.

**: Exfoliation is possible although those with feeling some of a tuck and a step tablet are caught.

x: Into those with tuck nature, and a step tablet, ink adheres and does not exfoliate easily.

[0081](4) The sample which carried out development nature screen-stencil was neglected in

an 80 ° oven for 30 minutes, the solvent was vaporized, it was immersed in 30 ° 1% sodium carbonate solution for 60 seconds, and the following standard estimated the degree which remains on a substrate.

O : the coat on a substrate does not remain at all.

** : A part of coat on a substrate remains.

x : The coat on a substrate does not dissolve but almost remain.

[0082](5) Neglect the sample in which resist ink carried out sensitivity measurement screen-stencil in an 80 ° oven for 30 minutes, and a solvent is vaporized, Step tablet No.2 (made by Kodak, Inc.) is put on a coat, After irradiating with the ultraviolet rays of 125 mJ/cm², 250 mJ/cm², and 500 mJ/cm² using a high-pressure mercury lamp, it was immersed in 30 ° 1% sodium carbonate solution for 60 seconds, and the step tablet method estimated. The number in front shows the number of stages of a step tablet, and it is shown that hardenability (sensitivity) is excellent, so that a number is large. On the exposure conditions of 125 mJ/cm², five or more steps were considered as success on condition of three or more steps and 500 mJ/cm² on condition of one or more steps and 250 mJ/cm².

[0083](6) Neglect the sample which carried out definition screen-stencil in an 80 ° oven for 30 minutes, and a solvent is vaporized, It is a photo mask on a coat :P After putting CW UGRA82 (made by UGRA) and irradiating with the ultraviolet rays of 500 mJ/cm² using a high-pressure mercury lamp, it was immersed in 30 ° 1% sodium carbonate solution for 60 seconds, and the evaluation was performed at the minimum of residual-line width and dissolution line width.

[0084](7) The stability test at the time of solvent desiccation (dry management range)

The tin sheet (test piece) which applied ink is neglected in a 90 ° oven for 50 minutes for 40 minutes for 30 minutes, and the solvent was vaporized, and it dipped in sodium carbonate solution for 60 seconds 30 ° 1%, negatives were developed, and the stability at the time of solvent desiccation was judged visually.

O : the coat on a substrate does not remain at all.

** : A part of coat on a substrate remains.

x : The coat on a substrate does not dissolve but almost remain.

[0085](8) After drying the tin sheet (test piece) which applied mechanical physical property ink in a 90 ° oven for 30 minutes, it 500-mJ/cm²-irradiated with ultraviolet rays, and hardening was performed at 150 more ° for 1 hour. This sample was cut to the strip of paper of 7-cm length by 1-cm width, and the hauling examination was done. Environmental temperature was 53RH% at 23 °. Making it into 10 mm between zippers, hauling speed measured by 10 mm/min.

[0086]

[Table 4]

第3表		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
使用樹脂		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
指触乾燥性1		○	○	○	○	○
指触乾燥性2		○	○	○	○	○
現像性		○	○	○	○	○
感度	125mj/cm ²	2	2	1	3	3
	250mj/cm ²	4	5	3	5	6
	500mj/cm ²	7	8	6	8	8
解像性	μ m	20	20	20	20	20
乾燥 管理幅	30 分	○	○	○	○	○
	40 分	○	○	○	○	○
	50 分	○	○	○	○	○
機械物性	破断強度	72	87	75	77	85
	破断伸度	5.5	5.9	4.9	5.2	6.2
	弾性率	1750	1690	1820	1820	1710

[0087]

[Table 5]

第4表		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
使用樹脂		RX-1	RX-2	RX-4	RX-5	RX-6
指触乾燥性 1		×	○	△	○	×
指触乾燥性 2		×	○	△	○	×
現像性		○	×	○	×	○
感度	125mj/cm ²	1	—	1	-	3
	250mj/cm ²	2	—	3	-	5
	500mj/cm ²	4	—	5	-	7
解像性	μm	40	100<	40	100<	40
乾燥 管理幅	30 分	○	×	○	×	○
	40 分	○	×	○	×	○
	50 分	○	×	○	×	○
機械物性	破断強度	65	77	57	72	52
	破断伸度	2.2	6.5	1.9	5.3	2.0
	弾性率	1850	1490	1720	1580	1510

[0088]The unit of MPa and the degree of breaking extension of the breaking strength in the mechanical physical property in front and the unit of an elastic modulus is %.

[0089]The 3rd table shows the evaluation result of the constituent for resist adjusted using X-5 from the carboxylic acid group content epoxyacrylate resin X-1 compounded in Examples 1-5. The 4th table shows the evaluation result of what adjusted the constituent for the epoxyacrylate resin compounded by the comparative examples 1-6 by the same presentation. Since resin in the comparative example 3 was gelled, evaluation of the constituent was not completed. The constituent of the example showed the result with all the good compounds by set-to-touch nature from the 3rd table. It was a result good also about development nature. Furthermore about sensitivity, the level of success was suited. Definition was 20 micrometers and a good result. The result in which the development for 50 minutes or more is possible is obtained also about the dry management range. About the mechanical physical property, the result of success [those with not less than 5% and breaking strength, and elastic modulus] of ductility is obtained with all the constituents. On the other hand, in the comparative example 4 in the 4th table, set-to-touch nature, a mechanical physical property, especially the degree of breaking extension are bad, and there is a problem in use. In the comparative example 5 and the comparative example 7, development nature was bad and a pattern was not able to be created. In the comparative example 6 and the comparative example 8, set-to-touch nature is inferior and the degree of breaking extension also breaks further easily easily low.

[0090]

[Effect of the Invention]The manufacturing method of energy-line hardening resin of this invention, and the energy-line hardening resin constituent for resist, It was stabilized from the above-mentioned result, and could manufacture, and the dominance result was altogether shown compared with the comparative example in respect of tuck nature, development nature, the stability test at the time of solvent desiccation, sensitivity, definition, a mechanical physical property, etc. also in the evaluation result as an energy-line hardening resin constituent for resist. Therefore, it is clear the constituent's containing the structure acquired by the manufacturing method and this manufacturing method of this invention to reveal the outstanding performance.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A hydroxyl group content denaturation epoxyacrylate compound (A) which uses an epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a dibasic acid anhydride (a3), made them react at a rate with which a following formula (1) and all of (2) make it satisfied, and was obtained, A manufacturing method of energy-line hardening resin making an acid anhydride (B) react.

$$0.9n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1n_{a1} \quad (1)$$

$$1.0 < n_{a2}/n_{a3} < 5.0 \quad (2)$$

(However, among a formula, as for n_{a1} , the number of mols of all the inner (a1) epoxy groups and n_{a2} express the number of mols of all the inner (a2) carboxyl groups, and n_{a3} expresses the number of mols of an inner (a3) acid anhydride compound.)

[Claim 2]A manufacturing method of the energy-line hardening resin according to claim 1 which performs a reaction of an epoxy resin (a1), unsaturation monocarboxylic acid (a2), and a dibasic acid anhydride (a3) under existence of a non halogen system catalyst.

[Claim 3]A manufacturing method of the energy-line hardening resin according to claim 1 or 2 whose non halogen system catalyst is a phosphorous catalyst.

[Claim 4]A manufacturing method of the energy-line hardening resin according to claim 1, 2, or 3 whose unsaturated carboxylic acid (a2) is acrylic acid and/or methacrylic acid.

[Claim 5]An epoxy resin (a1), A manufacturing method of energy-line hardening resin of claim 1-4 which is bisphenol F type epoxy resin which is a bisphenol A type epoxy resin and/or the 90-400g (g/eq)/Eq weight per epoxy equivalent which are a 90-400g (g/eq)/Eq weight per epoxy equivalent given in any 1 paragraph.

[Claim 6]An energy-line hardening resin constituent for resist which contains compound (II) characterized by comprising the following, and is characterized by things.

Energy-line hardening resin (I) obtained by a manufacturing method of claim 1-5 given in any 1 paragraph.

It is an epoxy group in a molecule.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-121258
(P2002-121258A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 59/17		C 0 8 G 59/17	2 H 0 2 5
59/42		59/42	4 J 0 3 6
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/027	5 1 5	7/027	5 1 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2000-330428(P2000-330428)	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成12年10月30日(2000.10.30)	(72)発明者	一ノ瀬 栄寿 千葉県千葉市緑区おゆみ野7-3-3
(31)優先権主張番号	特願2000-242523(P2000-242523)	(72)発明者	山科 洋三 千葉県市原市若宮1-13-22
(32)優先日	平成12年8月10日(2000.8.10)	(72)発明者	石川 英宣 千葉県市原市若宮6-5-4
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エネルギー線硬化型樹脂の製造方法およびレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 レジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物として、基本的性能に優れながら、かつ物性として靱性がある組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸と二塩基酸無水物とを特定の範囲で反応させて得られた水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物に、酸無水物を反応させて得られるエネルギー硬化型樹脂の製造方法。およびこのエネルギー線硬化型樹脂とエポキシ基を有する化合物とを含んでなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)とを下記式(1)と(2)のいずれも満足させる割合で用いて反応させて得られた水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)と、酸無水物(B)とを反応させることを特徴とするエネルギー線硬化型樹脂の製造方法。

$$0.9n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1n_{a1} \quad (1)$$

$$1.0 < n_{a2}/n_{a3} < 5.0 \quad (2)$$

(ただし、式中、 n_{a1} は(a1)中の全エポキシ基のモル数、 n_{a2} は(a2)中の全カルボキシル基のモル数、 n_{a3} は(a3)中の酸無水物化合物のモル数を表す。)

【請求項2】 エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)との反応を非ハロゲン系触媒の存在下で行う請求項1記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法。

【請求項3】 非ハロゲン系触媒が、リン系触媒である請求項1または2記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法。

【請求項4】 不飽和カルボン酸(a2)が、アクリル酸および/またはメタクリル酸である請求項1、2または3記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法。

【請求項5】 エポキシ樹脂(a1)が、エポキシ当量90~400g/当量(g/eq)であるビスフェノールA型エポキシ樹脂および/またはエポキシ当量90~400g/当量(g/eq)であるビスフェノールF型エポキシ樹脂である請求項1~4のいずれか1項記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項記載の製造方法により得られたエネルギー線硬化型樹脂(I)と、分子中にエポキシ基を有する化合物(II)とを含有してなることを特徴とするレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化物性に優れたエネルギー線硬化型樹脂の製造方法およびレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物に関し、より詳しくは、紫外線、電子線等のエネルギー線に対して高感度で、アルカリ水溶液で現像可能で、硬化膜の耐熱性、硬度、伸度、電気特性に優れ、カラーフィルター層や電子デバイスの保護膜、印刷配線基板用ソルダーレジスト等の永久保護マスク、配線基板の絶縁層、ビルドアップ材料等の用途に最適なエネルギー線硬化型樹脂の製造方法およびレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシアクリレート樹脂は、不飽和エポキシエステル樹脂またはビニルエステル樹脂とも呼ばれ、耐熱性、耐薬品性、密着性、機械特性が他のアクリルオリゴマー類に比べ優れるため、各種コーティング材

料、構造材料、配線基板のソルダーレジスト用等として広く用いられている。

【0003】特にソルダーレジストに関しては、基板情報量の増加につれてパターン細密化が囑望されており、写真製版法によるソルダーレジストが用いられている。この手法としては、未露光部インキを溶剤や希アルカリ液で現像する方法があるが、コストや溶剤の公害問題で、希アルカリ液現像が主流となっている。

【0004】これらの希アルカリ現像型ソルダーレジストとしては、エポキシアクリレート樹脂の水酸基に酸無水物を反応させてカルボキシル基をペンダント化させた、いわゆる酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂が主成分である。

【0005】この樹脂の製法やそれを利用した組成物、及び塗装方法は、特開昭61-243869号公報や特開昭63-258975号公報等に記載されているが、これらの樹脂系は、酸ペンダント型エポキシアクリレートで特にノボラック型のエポキシを出発原料としている。このノボラックエポキシアクリレートは、その構造より分岐が大きく、耐熱性等には優れるが物性的に脆い欠点を有している。

【0006】さらに特開平5-339356号公報では、ビスフェノール型エポキシ(含フルオレン)アクリレートの水酸基と酸無水物とを反応させた化合物を主体とした組成物が開示されている。このときエポキシアクリレートを合成する際、エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と(メタ)アクリル酸のモル数の比は当量であり、つまり酸無水物の反応は、ハーフエステル化およびエステル化ともにエポキシアクリレートの第2級水酸基との反応にて行うことになる。一般に第2級水酸基のエステル化の反応性は乏しく、特に酸無水物の開環反応から生成するカルボキシル基と第2級水酸基との直接エステル化は困難であるため、強塩基触媒などを使用する必要がある。これらの触媒は、系中に残存するために硬化剤等の配合時、特に熱硬化性エポキシ樹脂を含有させることでポットライフが極めて短くなるという欠点や、イオン性物質の混入による電気特性等物性の低下を招く。

【0007】また、特開平11-21327号公報では、エポキシ樹脂に1分子中2個以上のアクリロイル基を有するモノカルボン酸とアクリル酸を反応させて得られる化合物に二塩基酸無水物を反応させて得られる光硬化型樹脂により、感度等が向上する技術が開示されているが、こうしたアクリレートの導入により高感度化は達成可能であるが、物性的に脆い欠点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の各種問題点を鑑み、ハロゲン性イオン触媒等の使用量の低減や、非ハロゲン系触媒の使用等のような緩和な条件下でも製造することが可能で、塗膜中に残存するイオン性物質の低減に有用であり、かつレジスト用組成物として基

本的な性能に優れ、かつ靱性等の物性を大幅に向上出来るエネルギー線硬化型樹脂の製造方法、およびレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、不飽和モノカルボン酸と、エポキシ樹脂と、二塩基酸無水物とを使用し、エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数は、不飽和モノカルボン酸のモル数と二塩基酸無水物のカルボン酸のモル数の和と当量近傍の割合にて仕込まれ、かつ、
10 不飽和モノカルボン酸のモル数と二塩基酸無水物のカルボン酸のモル数が特定のモル比を用いて得られる構造の水酸基含有エポキシアクリレート化合物は、基本的にエポキシ基とカルボン酸との反応により製造できるためハロゲン系触媒のような強塩基触媒等の低減や、非ハロゲン系触媒への変更が可能であり、かつ、このアクリレート化合物と酸無水物とを反応させて得られる構造のエネルギー線硬化型樹脂化合物を含有するレジスト用樹脂組成物が要求性能を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】さらに詳しくは、エポキシアクリレートの反応において、不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)とをエポキシ樹脂(a1)に反応させることによって、不飽和モノカルボン酸(a2)はエポキシ樹脂(a1)のエポキシ基に反応し、このときエポキシ基の開環反応により水酸基が生成する。また、エポキシ樹脂(a1)にもともと含有される水酸基、あるいは、エポキシ樹脂(a1)と不飽和カルボン酸(a2)との反応により生成した水酸基との両方、あるいはいずれかの水酸基と二塩基酸無水物(a3)とが開環エステル化により反応し、二塩基酸無水物(a3)からは、カルボキシル基を生成する。その際生成したカルボキシル基は、さらに系内に残存するエポキシ樹脂のエポキシ基に反応し分子成長を行う。

【0011】こうした一連の反応において、エポキシ樹脂(a1)のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)のそれぞれのモル比 n_{a1} 、 n_{a2} 、 n_{a3} を $0.9 n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1 n_{a1}$ かつ $1.0 < n_{a2} / n_{a3} < 5.0$ という特定のモル比で行うことにより、レジストに要求される物性を満足することができ、
40 樹脂を精度良く製造することが可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。よって本発明に於ける製造方法では、二塩基酸無水物(a3)は、エポキシアクリレートの鎖伸長剤としての役割を果たし、かつこの鎖伸長反応を行う為に比較的分子のエポキシ樹脂を出発原料とする事が可能である。

【0012】一般的なエポキシ樹脂の製造は、各種フェノール化合物とエピクロヒドリンとの脱塩酸反応により行うが、高分子のエポキシ樹脂の製造においては、こうしたエピクロヒドリン反応時の閉環や洗浄工程で高

純度のエポキシ樹脂を製造することが困難である。よって樹脂内に加水分解性塩素や閉環出来なかった水酸基成分等を含有する事となり、レジスト硬化膜にイオン性物質を含有することになるため物性的に問題が生じる。こうした理由によりレジスト用使用されるエポキシ樹脂出発原料は、低分子のエポキシ樹脂の方が高純度であり好ましい。しかしながら低分子エポキシ樹脂から合成されたエポキシアクリレートは、溶剤乾燥後にタック(粘着性)を生じ使用は難しいものである。溶剤乾燥後のタック性は、紫外線等の露光時に使用されるネガフィルムの張り付き、汚れあるいは作業性に影響を与え、重要な性能であり、基本的にタックフリーであることが好ましい。

【0013】本発明においては、こうした低分子エポキシ樹脂の使用によっても、二塩基酸無水物(a3)による鎖伸長反応を経由することでかかる問題点を克服することが可能となる。また、一般的なノボラックタイプのエポキシを出発原料としたエポキシアクリレートに比較して分子の構造がリニアに成長する為、硬化後の物性も良好であり特に靱性の面で大きな効果を示すことを見だし本発明を完成させるに至った。

【0014】また、この鎖伸長反応は、二塩基酸無水物(a3)の開環エステル化と生成したカルボキシル基とエポキシ基の反応により行われる為、緩やかな条件下で製造する事が可能である。このことは、副反応の抑制や再現性の面、さらに強い活性の触媒の使用することなく製造が可能であるため、さらにメリットを有している。

【0015】すなわち本発明は、[1]エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)とを下記式(1)と(2)のいずれも満足させる割合で用いて反応させて得られた水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)と、酸無水物(B)とを反応させることを特徴とするエネルギー線硬化型樹脂の製造方法を提供するものであり、

$$0.9 n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1 n_{a1} \quad (1)$$

$$1.0 < n_{a2} / n_{a3} < 5.0 \quad (2)$$

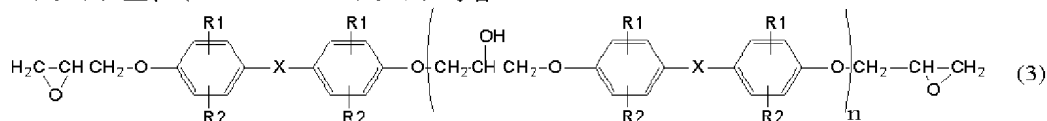
(ただし、式中、 n_{a1} は(a1)中の全エポキシ基のモル数、 n_{a2} は(a2)中の全カルボキシル基のモル数、 n_{a3} は(a3)中の酸無水物化合物のモル数を表す)、また本発明は、[2]エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)との反応を非ハロゲン系触媒の存在下で行う[1]記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法を提供するものであり、また本発明は、[3]非ハロゲン系触媒が、リン系触媒である[1]または[2]記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法を提供するものであり、また本発明は、[4]不飽和カルボン酸(a2)が、アクリル酸および/またはメタクリル酸である[1]、[2]または[3]記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法を提供するものであり、また本発明は、[5]エポキシ樹脂

(a1)が、エポキシ当量90～400g/当量(g/eq)であるビスフェノールA型エポキシ樹脂および/またはエポキシ当量90～400g/当量(g/eq)であるビスフェノールF型エポキシ樹脂である[1]～[4]のいずれか1項記載のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法を提供するものであり、また本発明は、[6][1]～[5]のいずれか1項記載の製造方法により得られたエネルギー線硬化型樹脂(I)と、分子中にエポキシ基を有する化合物(II)とを含有してなることを特徴とするレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

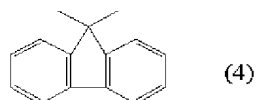
【0017】本発明で用いるエポキシ樹脂(a1)としては、分子内にエポキシ基を2個以上有するものであれば使用可能である。かかるエポキシ樹脂の代表例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール型エポキシ樹脂；これらのビスフェノールノボラック型、クレゾールノボラック型やフェノールノボラック型、キシレノールノボラック等各※20



(式中R1、R2は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基、Xは、単結合又は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は下記構造式(4)を示し、nは、0～10の整数である。)

構造式(4)

【化2】



【0019】さらに好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であり、なかでもこれらエポキシ樹脂のエポキシ当量が、90～400g/当量(g/eq)の範囲であるものが合成時の再現性、現像性、硬化物性の面でより特に好ましい。

【0020】本発明で用いる、不飽和モノカルボン酸(a2)としては、アクリル酸および/またはメタクリル酸が好ましく、あるいは、これらのダイマー酸やトリマー酸が使用できる。さらにエチレン性不飽和二重結合と水酸基とを有する化合物と酸無水物との反応により得られる化合物が使用できる。不飽和モノカルボン酸(a2)は1種、またはそれ以上で使用できる。

【0021】かかる不飽和モノカルボン酸(a2)の原料として用いられるエチレン性不飽和二重結合と水酸基とを有する化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル

*種ノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するナフトール、ビナフトールやこれらナフトール類やこれらのノボラック体をエポキシ化して得られるナフタレン骨格のエポキシ樹脂；多価カルボン酸のグリシジルエステル型樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートやその誘導体；ポリグリシジル(メタ)アクリレートやグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有不飽和モノマーと他の不飽和モノマーとの共重合体等を挙げることができ、所望する要求性能により、これらエポキシ樹脂を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0018】本発明においてより好ましいエポキシ樹脂としては、エポキシ基を2個有するエポキシ樹脂が分子量制御や物性の面で好ましい。かかるエポキシ基を2個有するエポキシ樹脂としては、下記一般式で示されるビスフェノール型のエポキシ樹脂が好適に使用できる。

一般式(3)

【化1】

※(メタ)アクリレート、ヒドロキプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、等のポリオールと(メタ)アクリル酸とエステル化して得られる化合物で水酸基を分子中に持っている化合物；分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、上記水酸基と(メタ)アクリレート基を有する化合物にε-カプロラク톤等の環状ラク톤を反応させたもの、上記水酸基と(メタ)アクリレート基を有する化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等環状エーテル化合物を反応させて得られる化合物等を挙げることができる。

【0022】また、上記不飽和モノカルボン酸(a2)の原料として用いられる酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、ドデセニ

ル無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、4-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等を挙げることができる。

【0023】本発明で用いる、二塩基酸無水物(a3)としては、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、4-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸等を挙げることができる。

【0024】本発明で用いる水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)の製造は、エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)とを同時に反応させても、逐次に行っても良い。

【0025】エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)とを反応させて生成する水酸基に、二塩基酸無水物(a3)の酸無水物基が開環しながらエステル結合し、カルボキシル基が生成する。このカルボキシル基は、残存するエポキシ基に反応して水酸基を生成しながら分子成長する。

【0026】反応は、エポキシ樹脂(a1)と不飽和モノカルボン酸(a2)と二塩基酸無水物(a3)とが、下記式(1)と(2)のいずれも満足することが必須である。

$$0.9n_{a1} < n_{a2} + n_{a3} < 1.1n_{a1} \quad (1)$$

$$1.0 < n_{a2}/n_{a3} < 5.0 \quad (2)$$

(ただし、式中、 n_{a1} は反応に使用された(a1)中の全エポキシ基のモル数、 n_{a2} は反応に使用された(a2)中の全カルボキシル基のモル数、 n_{a3} は反応に使用された(a3)中の酸無水物化合物のモル数を表す。)

【0027】不飽和モノカルボン酸(a2)中の全カルボキシル基のモル数と二塩基酸無水物(a3)中の酸無水物化合物のモル数の和は、エポキシ樹脂(a1)中の全エポキシ基のモル数の0.9~1.1倍である。

【0028】不飽和モノカルボン酸(a2)中の全カルボキシル基のモル数と二塩基酸無水物(a3)中の酸無水物化合物のモル数の和が、エポキシ樹脂(a1)中の全エポキシ基のモル数の0.9倍より小さい場合は、反応終了後もエポキシ基が残存し安定性等に悪影響を及ぼすものである。また、1.1倍より大きい場合は、酸が残存し、臭気や安定性等に悪影響を及ぼすものである。

【0029】また上記、式(2)において、不飽和モノカルボン酸(a2)中の全カルボキシル基のモル数と二塩基酸無水物(a3)のモル数との割合(n_{a2}/n_{a3})は、1~5の範囲内である。

【0030】(n_{a2}/n_{a3})の割合が、1より小さい場合は、エポキシアクリレートのアクリレート官能基濃度が小さくなり、感度や解像度の面、あるいは塗膜物性の

面で問題を生じる。また、(n_{a2}/n_{a3})の割合が、5より大きい場合は、分子成長が充分に行われず溶剤の仮乾燥後のタック性に問題を生じる。(n_{a2}/n_{a3})の割合は、なかでも $2.0 < n_{a2}/n_{a3} < 4.0$ であることが特に好ましい。

【0031】反応温度は、70℃~170℃の範囲で行うことができ、なかでも80℃~160℃の範囲内で行うことが副反応の低減、分子量分布の制御、反応時間の面で特に好ましい。

【0032】また、製造時においては、物性が損なわれない範囲で触媒や安定剤を使用しても良い。触媒としては、非ハロゲン系触媒、または10~3000ppmの範囲での少量のハロゲン系触媒を使用することができる。

【0033】触媒としては、非ハロゲン系触媒が好ましく、例えば、トリエチルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等の第4級アンモニウム塩類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ジアザビスシクロウンデセン等の窒素化合物類；トリフェニルホスフィン、トリス(メチルフェニル)ホスフィン、トリス-(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン等のホスフィン類；エチルトリフェニルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムハイドロオキサイド等のホスホニウム塩類；ナフテン酸クロムなどの金属塩等の各種触媒が使用できる。このうちホスフィン類、ホスホニウム塩類等のリン系触媒が好ましく、なかでもホスフィン類が特に好ましい。使用量としては、仕込み量に対して10~10000ppmが適性な量である。

【0034】またハロゲン系触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等の無機触媒；ジエチルアミン塩酸塩；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩類が挙げられる。

【0035】重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ターシャリブチルハイドロキノン、2-6-ジターシャリブチル-4-メトキシフェノール、銅塩、フェノチアジン等が使用できる。

【0036】酸化防止剤としては、例えば、亜リン酸、亜リン酸エステル類、亜リン酸ジエステル類等を使用できる。

【0037】水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)の分子量は、溶剤乾燥後のタック性や機械物性を良好にし、現像性を適性なものにするため、ポリスチ

レン換算の数平均分子量で1000~20000の範囲内、ポリスチレン換算の重量平均分子量で2000~40000の範囲内であることが好ましい。

【0038】こうして得られた水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)と酸無水物(B)とを反応させて目的とするエネルギー線硬化型樹脂を製造する事が出来る。

【0039】かかる酸無水物(B)としては、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、4-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等を挙げることができる。

【0040】エネルギー線硬化型樹脂の製造は、例えば、水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)中の水酸基1モルに対して0.15モル以上、好ましくは0.3~0.95モルの酸無水物(B)を常温から130℃、好ましくは50~110℃で反応し、ペンダントエステル化することにより製造できる。ここで水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)中の水酸基は、エポキシ樹脂(a1)に含まれる水酸基と、反応した不飽和モノカルボン酸(a2)のモル数の和となる(詳細には、エポキシ樹脂(a1)に含まれる水酸基と、反応した不飽和モノカルボン酸(a2)のモル数の和から二塩基酸無水物(a3)のモル数を減じた値がハーフエステル化時に残存する水酸基モル数であり、さらに二塩基酸無水物(a3)のハーフエステル化で生成したカルボン酸基が残存するエポキシ基と反応して水酸基を生成するため、二塩基酸無水物(a3)のモル数がさらに水酸基として生成する量である。)。このとき酸価としては、30~120KOHmg/gの範囲となることが好ましく、なかでも40~100KOHmg/gになることが現像性や硬化物性の点で特に好ましい。

【0041】水酸基含有変性エポキシアクリレート化合物(A)中の水酸基と酸無水物(B)との反応終点は、赤外分光スペクトル1770cm⁻¹および1850cm⁻¹の酸無水物ピークが消失することで確認することが可能である。

【0042】かかる製造方法によって得られるエネルギー線硬化型樹脂(I)の分子量は、溶剤乾燥後のタック性や機械物性を良好にし、現像性を適性なものにするため、ポリスチレン換算の数平均分子量で1500~20000の範囲内、ポリスチレン換算の重量平均分子量で2500~40000の範囲内であることが好ましい。

【0043】更に、紫外線露光、現像後によるパターン作成後エネルギー線硬化型樹脂(I)中のカルボキシル基と反応し得る、分子中にエポキシ基を有する化合物

(II)を組成物に存在させることによりさらに機械物性

や耐熱物性等が向上したエネルギー線硬化型樹脂組成物を得ることができる。

【0044】分子中にエポキシ基を有する化合物(II)は、特に制限されないが、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が好ましく、その代表的な例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多価カルボン酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート樹脂、ジシクロペンタジエン変成エポキシ樹脂、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂、キシレノールから誘導されたエポキシ樹脂、フェノールアラルキルエポキシ樹脂やナフタレンアラルキルエポキシ樹脂、その他ザイロック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0045】分子中にエポキシ基を有するエポキシ化合物(II)は、単独でも2種以上の混合物として用いられる。その使用範囲に特に制限はないが、エネルギー線硬化型樹脂組成物の固形分100重量部に対して、5~300重量部が好ましく、なかでも10~100重量部が特に好ましい。

【0046】さらに、本発明の効果を損ねない範囲で、反応促進のため、エポキシ硬化促進剤を添加することができる。

【0047】エポキシ硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物類、イミダゾール化合物類、ジアルキル尿素類、カルボン酸類、フェノール類、メチロール基含有化合物類などの各種のエポキシ硬化促進剤を挙げることができる。これらの硬化促進剤は、塗膜を後加熱することにより、エネルギー線硬化成分の重合促進、ならびに、エポキシ化合物とエネルギー線硬化型樹脂組成物中のカルボキシル基との反応およびエポキシ化合物同士の反応を通してレジスト被膜の諸物性を向上せしめることもできる。

【0048】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、紫外線照射により硬化を行う際、光重合開始剤、光増感剤を使用することができる。

【0049】光重合開始剤としては、各種の光重合開始剤を用いることができ、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、アルコキシアセトフェノン、ベンゾフェノンおよびベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトン、ベンジルおよびベンジル誘導体、ベンゾインおよびベンゾイン誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェノイルホスフィンオキシド、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-

10

20

30

40

50

11

1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノンのごときアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アルミアントラキノンのごときアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンのごときチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールのごときケタール類、またはキサントン類等が挙げられる。

【0050】光重合開始剤の使用量は、通常、エネルギー線硬化型樹脂組成物の固形分100重量部に対して0.2〜30重量部であり、好ましくは2〜20重量部の範囲である。かかる光重合開始剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0051】本発明におけるレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物には、硬化膜の物性の改質、硬化性の改良、塗装適性の改質等の目的でその他光重合性化合物を併用することもできる。用いられる光重合性化合物は、特に制限はなく、各種の光重合性ビニル単量体やオリゴマーを用いることができるが、代表的な例としては、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、もしくは、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、また、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-またはそれ以上のポリエステル(メタ)アクリレート化合物、あるいはビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート、ノボラック型エポキシ

12

(メタ)アクリレートまたはウレタンアクリレートのごとき、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマー類、オリゴマー類が挙げられる。

【0052】本発明では、樹脂を合成する上での攪拌効率の向上や、粘度の低減、ハンドリング性やアプリケーション適性の改良の為に有機溶剤を使用することができる。

【0053】有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートやその他プロピレングリコールから誘導されるエーテル系溶剤や酢酸エステル類などが挙げられる。

【0054】上記のような光重合性化合物および/または有機溶剤は、単独でまたは2種以上の混合物として用いられる。その使用量の好ましい範囲は、エネルギー線硬化型難燃性樹脂の固形分100重量部に対して5〜300重量部が好ましく、より好ましくは10〜200重量部である。

【0055】本発明のレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物には、更に必要に応じて、硫酸バリウム、酸化ケイ素、タルク、クレー、炭酸カルシウム等の各種の充填剤、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラック等の各種の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤、レベリング剤、スリップ剤等を加えてもよい。

【0056】本発明のレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物は、各種基材に塗布することにより、被膜を形成せしめることができる。基材としては、例えば、プリント配線基板などがあり、この上に本組成物をスクリーン印刷法、ロールコーター法あるいはカーテンコーター法、スプレーコーター、スピンコーター等などにより全面に塗布し、エネルギー線を照射して必要部分を硬化後、希アルカリ水溶液で未露光部分を溶かし去り、更に熱による後硬化を加えることにより、目的とする被膜を形成せしめることができる。また、溶剤等を含む場合は、エネルギー線の照射前に溶剤乾燥を行っても良い。

【0057】本発明でいうエネルギー線とは、電子線、 α 線、 γ 線、X線、中性子線または、紫外線のごとき、電離放射線や光などを総称するものである。

【0058】エネルギー線の照射光源としては、紫外線を使用する場合は、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプまたはメタルハライドランプ等が適当であり、その他レーザー光線なども硬化用のエネルギー線として利用できる。

【0059】

【実施例】次に、本発明を実施例および応用例により、一層具体的に説明するが、以下において、部および％は、特に断りのない限り、全て重量基準であるものとする。

【0060】実施例1

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート428部を入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量188g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン850）1128部を溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノ1部を加えた後、アクリル酸288部、無水フタル酸296部、トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.5KOH-mg/g、エポキシ当量は、18600g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート687.2部、テトラヒドロ無水フタル酸552部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（X-1）を得た。この時の酸価は、60.6KOH-mg/g（固形分値90.5KOH-mg/g）。

【0061】実施例2

実施例1と同一実験装置に、エチルカルビトールアセテート402.5部を入れ、ビスフェノールF（エポキシ当量171g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン830）1026部を溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノ1部を加えた後、アクリル酸288部、無水フタル酸296部、トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.7KOH-mg/g、エポキシ当量は、17200g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート646.2部、テトラヒドロ無水フタル酸519.2部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（X-2）を得た。この時の酸価は、60.4KOH-mg/g（固形分値90.2KOH-mg/g）であった。

【0062】実施例3

実施例1と同一実験装置に、エチルカルビトールアセテート410部を入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量188g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン850）564部とジシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂（エポキシ当量264g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロンHP7200）の564部を溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノ1部を加えた後、アクリル酸288部、無水フタル酸296部、トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.2KOH-mg/g、エポキシ当量は、15200g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート757.8部、テトラヒドロ無水

フタル酸528.9部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（X-3）を得た。この時の酸価は、58.5KOH-mg/g（固形分値90.0KOH-mg/g）であった。

【0063】実施例4

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート420部を入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量188g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン850）1128部を溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノ1部を加えた後、アクリル酸324部、テトラヒドロ無水フタル酸228部、トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.5KOH-mg/g、エポキシ当量は、15600g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート655部、テトラヒドロ無水フタル酸502.7部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（X-4）を得た。この時の酸価は、57.2KOH-mg/g（固形分値85.2KOH-mg/g）であった。

【0064】実施例5

実施例1と同一実験装置に、エチルカルビトールアセテート507部を入れ、ビスフェノールF（エポキシ当量171g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン830）1368部を溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノ1.3部を加えた後、アクリル酸360部、無水コハク酸300部、トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.7KOH-mg/g、エポキシ当量は、19500g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート887部、テトラヒドロ無水フタル酸561部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（X-5）を得た。この時の酸価は、52KOH-mg/g（固形分値80.0KOH-mg/g）であった。

【0065】比較例1

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート428部を入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量188g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン850）376部を溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノ0.5部を加えた後、アクリル酸144部トリフェニルホスフィン2部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.5KOH-mg/g、エポキシ当量は、38600g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート229.2部、テトラヒドロ無水フタル酸167.7部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（RX-1）を得た。この時の酸価は、67.2KOH-mg/g（固形分値89.5KOH-mg/g）であった。

【0066】比較例2

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート356部を入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量640g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン2055）1280部を溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノン1.3部を加えた後、アクリル酸144部トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.5KOH-mg/g、エポキシ当量は、51100g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート423.2部、テトラヒドロ無水フタル酸394.1部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（RX-2）を得た。この時の酸価は、56.3KOH-mg/g（固形分値80.5KOH-mg/g）であった

【0067】比較例3

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート356部を入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量640g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン2055）1280部を溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノン1部を加えた後、アクリル酸288部、トリフェニルホスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃に昇温し反応を行うが約6時間でゲル化した。

【0068】比較例4

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート71.5部を入れ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量214g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロンN-665）214部を溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノン0.5部を加えた後、アクリル酸72部トリフェニルホスフィン2部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.5KOH-mg/g、エポキシ当量は、12200g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート127.5部、テトラヒドロ無水フタル酸83.6部を加え100℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（RX-4）を得た。この時の酸価は、54.3KOH-mg/g（固形分値83.6KOH-mg/g）であっ

た。

【0069】比較例5

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量188g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロン850）188部を溶解し、重合禁止剤として2,6-ジイソプロピルフェノール0.1部を加えた後、アクリル酸72部、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.45部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で10時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.5KOH-mg/g、エポキシ当量は、23200g/eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート203.8部、テトラヒドロ無水フタル酸38部とベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物80.5部及び臭化テトラエチルアンモニウム1部を加え115℃で5時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（RX-5）を得た。この時の酸価は、55.9KOH-mg/g（固形分値86KOH-mg/g）であった。

【0070】比較例6

温度計、攪拌器、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート460.7部を入れ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量214g/eq；大日本インキ化学工業株式会社製エピクロンN-665）430部を溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノン0.5部を加えた後、アクリル酸115.2部とペンタエリスリトールトリアクリレート・無水コハク酸付加物159.2部を仕込み、トリフェニルホスフィン3部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃で12時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、8.3KOH-mg/g、エポキシ当量は、9800g/eqであった。ついでその後、無水コハク酸60部、テトラヒドロ無水フタル酸91.2部を加え80℃で4時間反応し、エネルギー線硬化型樹脂（RX-6）を得た。この時の酸価は、52KOH-mg/g（固形分値80KOH-mg/g）であった。

【0071】実施例、比較例により得られた樹脂の特数値を第1表、第2表に示す。

【0072】

【表1】

第 1 表		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
サンプル名		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
(a1)	BPA1	6		3	6	
	BPF1		6			8
	DCPD			3		
(a2)	AA	4	4	4	4.5	5
(a3)	PAN	2	2	2		
	THPA				1.5	
	SAN					3
(B)	THPA	3.632	3.416	3.479	3.307	3.692
仕 込 み モル比	$(n_{a2} + n_{a3})/n_{a1}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	n_{a2}/n_{a3}	2.0	2.0	2.0	3.0	1.67
酸価	KOHmg/g	90.5	90.2	90.0	85.2	80.0
分子量	数平均	2300	2150	2700	1700	3700
	重量平均	7500	7300	8200	4300	13500

【 0 0 7 3 】

* * 【 表 2 】

第 2 表		比較例 1	比較例 2	比較例 3
サンプル名		RX-1	RX-2	RX-3
(a1)	BPA1	2		
	BPA2		2	2
(a2)	AA	2	2	4
(B)	THPA	1.103	2.593	
仕 込 み モル比	$(n_{a2} + n_{a3})/n_{a1}$	1.0	1.0	2.0
	n_{a2}/n_{a3}	∞	∞	∞
酸価	KOHmg/g	90.5	90.2	—
分子量	数平均	710	1950	—
	重量平均	1400	4600	—

【 0 0 7 4 】

※ ※ 【 表 3 】

第 3 表		比較例 4	比較例 5	比較例 6
サンプル名		RX- 4	RX- 5	RX- 6
(a1)	BPA1		1	
	ECN	1		2
(a2)	AA	1	1	1.6
	PETA-SA			0.6
(a3)	THPA		0.25	
	BPDAn		0.25	
(B)	THPA	0.55		0.6
	SAN			0.6
仕 込 み モル比	$(n_{a2} + n_{a3})/n_{a1}$	1.0	1.49	1.0
	n_{a1}			
	n_{a2}/n_{a3}	∞	2	∞
酸価	KOHmg/g	83.6	86.0	80.0
分子量	数平均	1600	3700	1750
	重量平均	3100	26000	4600

【 0 0 7 5 】

第 1 表から第 3 表の脚注

- (a1) : エポキシ樹脂。表中の数値は、エポキシ基の仕込みモル数。
- (a2) : 不飽和カルボン酸。表中の数値はカルボン酸の仕込みモル数。
- (a3) : 二塩基酸無水物。表中の数値は酸無水物の仕込みモル数。
- (B) : 酸無水物。表中の数値は、酸無水物のモル数。
- BPA1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂。
エポキシ当量 1 8 8 g/当量 (g/eq.)
- BPA2 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂。
エポキシ当量 6 4 0 g/当量 (g/eq.)
- ECN : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂。
エポキシ当量 2 1 4 g/当量 (g/eq.)
- BPF1 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂。
エポキシ当量 1 7 1 g/当量 (g/eq.)
- DCPD : ジシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂。
エポキシ当量 2 6 4 g/当量 (g/eq.)
- AA : アクリル酸
- PAN : 無水フタル酸
- THPA : テトラヒドロ無水フタル酸
- SAN : 無水コハク酸
- PETA-SA : ペンタエリスリトールトリアクリレートと無水コハク酸反応物
- BPDAn : ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物。
- $(n_{a2} + n_{a3})/n_{a1}$: 式 (1) より誘導された関係式。 $(n_{a2} + n_{a3})/n_{a1}$ 関係の値が 0. 9 ~ 1. 1 になっていることが請求範囲。
- n_{a2}/n_{a3} : 式 (2) より誘導された関係式。 n_{a2}/n_{a3} 関係の値が 1. 0 ~ 5. 0 になっていることが請求範囲。

酸価 : KOHmg/g
 分子量 : GPC (WATERS社製 MILLENNIUM32-J SYSTEM THF溶媒
 40℃) でポリスチレン換算による分子量分布測定により
 数平均分子量及び重量平均分子量を算出。

【0076】レジスト用活性エネルギー線硬化型組成物の調製 * 実施例1～5及び比較例1～6から得られた樹脂を用いて、下記のごときレジストインキ組成物を調製した。

実施例6～10及び比較例4、5

各試料固形分(実施例1～5および比較例1～6の樹脂試料)	45部
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(EE214)	10部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	4部
イルガキュア907(チバガイギー社製、光重合開始剤)	6部
硫酸バリウム	34.5部
フタロシアニングリーン	0.5部

【0077】<評価方法>実施例1～5及び比較例から得られた試料(樹脂)について、調製したレジストインキ組成物を以下の方法で塗装、評価を行った。

【0078】(1) 塗装方法

各レジストインキ組成物をガラスエポキシ基板に100メッシュのスクリーンでのべた印刷を行い、強制乾燥させた塗膜の膜厚は約40μmであった。評価結果は第3表の通りである。尚、機械物性の試料作成のみ基板をブリキ上に作成した。

【0079】(2) 指触乾性1

80℃で30分乾燥直後の塗膜を指触時のタック性を評価した。

○: タックなし

△: タック若干あり

×: タック性あり

【0080】(3) 指触乾性2

80℃で30分乾燥し、次いで上述の条件で紫外線を照射し、感度評価用のステップタブレット(コダック社製ステップタブレットNo. 2)を剥離する時に発生するタックを下記の基準にて評価した。

○: タック感なく、ステップタブレットが容易に剥離可能。

△: タック感若干あり、ステップタブレットが引っかかるが剥離可能。

×: タック性あり、ステップタブレットにインキが付着し剥離し難い。

【0081】(4) 現像性

スクリーン印刷した試料を80℃の乾燥器中に30分放置して溶剤を揮散させ、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に60秒浸漬し、基板上に残存する度合いを下記の基準により評価した。

○: 基板上の塗膜が全く残っていない。

△: 基板上の塗膜が一部残存する。

×: 基板上の塗膜が溶解せず、ほとんど残存する。

【0082】(5) レジストインキの感度測定

スクリーン印刷した試料を80℃の乾燥器中に30分放

※置して溶剤を揮散させ、塗膜上にステップタブレットNo. 2(コダック株式会社製)を乗せ、高圧水銀ランプを用い125mj/cm²、250mj/cm²、500mj/cm²の紫外線を照射した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に60秒浸漬し、ステップタブレット法で評価を行った。表中の数字はステップタブレットの段数を示し、数字が大きい程硬化性(感度)が優れていることを示す。125mj/cm²の照射条件では1段以上、250mj/cm²の条件では3段以上、500mj/cm²の条件では5段以上を合格とした。

【0083】(6) 解像性

スクリーン印刷した試料を80℃の乾燥器中に30分放置して溶剤を揮散させ、塗膜上にフォトマスク: PCW UGRA82(UGRA社製)を乗せ、高圧水銀ランプを用い500mj/cm²の紫外線を照射した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に60秒浸漬し、残存線幅と溶解線幅の最小値でその評価を行った。

【0084】(7) 溶剤乾燥時の安定性試験(乾燥管理幅)

インキを塗布したブリキ板(テストピース)を90℃の乾燥器中に30分、40分、50分放置して溶剤を揮散させ、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に60秒浸漬して現像し、溶剤乾燥時の安定性を目視にて判定した。

○: 基板上の塗膜が全く残っていない。

△: 基板上の塗膜が一部残存する。

×: 基板上の塗膜が溶解せず、ほとんど残存する。

【0085】(8) 機械物性

インキを塗布したブリキ板(テストピース)を90℃の乾燥器中に30分乾燥した後、紫外線を500mj/cm²照射し、さらに150℃で1時間硬化を行った。この試料を1cm幅で7cm長の短冊に切断し、引っ張り試験を行った。環境温度は23℃で53RH%であった。尚、チャック間は10mmとし、引っ張り速度は、10mm/minで測定を行った。

【0086】

【表4】

第3表		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
使用樹脂		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
指触乾燥性1		○	○	○	○	○
指触乾燥性2		○	○	○	○	○
現像性		○	○	○	○	○
感度	125mj/cm ²	2	2	1	3	3
	250mj/cm ²	4	5	3	5	6
	500mj/cm ²	7	8	6	8	8
解像性	μm	20	20	20	20	20
乾燥 管理幅	30分	○	○	○	○	○
	40分	○	○	○	○	○
	50分	○	○	○	○	○
機械物性	破断強度	72	87	75	77	85
	破断伸度	5.5	5.9	4.9	5.2	6.2
	弾性率	1750	1690	1820	1820	1710

【0087】

* *【表5】

第4表		比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
使用樹脂		RX-1	RX-2	RX-4	RX-5	RX-6
指触乾燥性1		×	○	△	○	×
指触乾燥性2		×	○	△	○	×
現像性		○	×	○	×	○
感度	125mj/cm ²	1	—	1	-	3
	250mj/cm ²	2	—	3	-	5
	500mj/cm ²	4	—	5	-	7
解像性	μm	40	100<	40	100<	40
乾燥 管理幅	30分	○	×	○	×	○
	40分	○	×	○	×	○
	50分	○	×	○	×	○
機械物性	破断強度	65	77	57	72	52
	破断伸度	2.2	6.5	1.9	5.3	2.0
	弾性率	1850	1490	1720	1580	1510

【0088】表中の機械物性での破断強度と弾性率の単位はMPa、破断伸度の単位は%である。

【0089】第3表では、実施例1～5で合成されたカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂X-1からX-5を※50

※用いて調整されたレジスト用組成物の評価結果を示す。
また第4表では、比較例1～6で合成されたエポキシアクリレート樹脂を同様な組成で組成物を調整したものの評価結果を示す。なお比較例3での樹脂は、ゲル化した

25

為、組成物の評価はできなかった。第3表より実施例の組成物は、指触乾燥性ですべての配合物が良好な結果を示した。また、現像性についても良好な結果であった。さらに感度に関しては、合格のレベルにあった。解像性は、20 μ mと良好な結果であった。また、乾燥管理幅に関しても50分以上の現像が可能である結果が得られている。機械物性に関しては、すべての組成物で伸度が5%以上あり、かつ破断強度、弾性率も合格の結果が得られている。一方、第4表中の比較例4では、指触乾燥性と機械物性、特に破断伸度が悪く、使用に問題がある。また比較例5と比較例7では、現像性が悪く、パターンが作成出来なかった。また比較例6と比較例8で

26

は、指触乾燥性が劣り、さらに破断伸度も低く脆く割れやすいものであった。

【0090】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化型樹脂の製造方法およびレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物は、上記結果より安定して製造可能であり、かつレジスト用エネルギー線硬化型樹脂組成物としての評価結果においてもタック性、現像性、溶剤乾燥時の安定性試験、感度、解像性、機械物性等の面ですべて比較対照例に比べて優位な結果を示した。よって本発明の製造方法、並びに該製造方法により得られる構造を含有してなる組成物は、優れた性能を発現する事が明らかである。

10

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AB15 AB17 AC01 AD01 BC74
CC17 FA17
4J036 AB17 AD08 AD20 AE05 AF06
AF08 AF15 AG03 AJ08 AK11
CA21 DB14 DB20 DB21 DB22
EA09 HA01 JA10